Über Ringbildungen bei der Einwirkung von Alkali auf Additionsprodukte von Brom an 2'-Acetoxy-chalkone und o-Allyl-p-kresol.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät der Universität Marburg

vorgelegt von

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Ludwig Anschütz

aus Bonn.

Marburg.

1920.

Gedruckt von der Rhenania-Druckerei zu Bonn.

Von der Philosophischen Fakultät der Universität Marburg
als Dissertation angenommen am 15. April 1920.

Berichterstatter:
Geheimer Regierungsrat Prof. Dr. K. v. Auwers.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41556027_0106

I. Allgemeiner Teil.

Einleitung.

Die vorliegende Arbeit schließt sich an eine Reihe von Untersuchungen an, in denen v. Auwers und seine Schüler die Bildung von Chromanonen und Cumaranonen näher erforscht haben[1]). Als Hauptergebnis ließen diese Versuche eine ausgesprochene Bevorzugung des sechsgliedrigen vor dem fünfgliedrigen, sauerstoffhaltigen Ring erkennen. Mit diesem Befunde war die Beobachtung v. Kostanecki's und seiner Mitarbeiter nicht in Einklang zu bringen, daß manche 2'-Acetoxy-chalkon-dibromide bei der Ringschließung statt der erwarteten Flavone die isomeren Benzal-cumaranone liefern[2]). Auf Vorschlag von Herrn Geheimrat Professor Dr. K. v. Auwers widmete ich mich dem Studium der Einflüsse, welche bei dieser Reaktion einmal einen sechsgliedrigen, ein anderes Mal aber einen fünfgliedrigen, sauerstoffhaltigen Ring entstehen lassen.

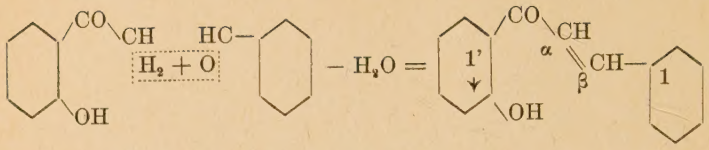
Bei Herstellung des Ausgangsmaterials bot sich die Gelegenheit zu dem Versuch, den

Mechanismus der Chalkonbildung

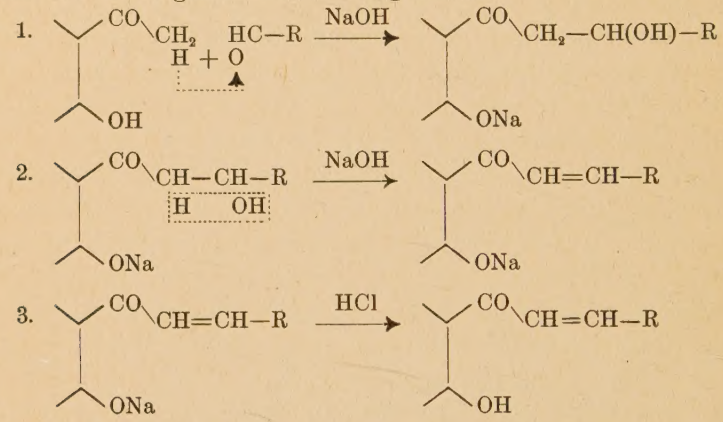
durch Isolierung eines Zwischenprodukts über jeden Zweifel zu erheben. Die in dieser Richtung unternommenen Versuche seien an erster Stelle beschrieben. Die für die Flavonsynthesen dienenden 2'-Oxy-chalkone erhält man nach Emilewicz und v. Kostanecki[3]) durch Kondensation von o-Oxy-acetophenonen und aromatischen Aldehyden mittels alkoholischen Alkalis und durch nachfolgende Einwirkung von verdünnter Salzsäure auf das Reaktionsprodukt. Der Vorgang läßt sich abgekürzt durch folgende Gleichung darstellen:

---

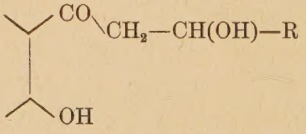
[1]) Vgl. Ann. (1920) **421**, 108.
[2]) Bull. soc. chim. (1903) [3] **29**, XIX u. XX.
[3]) Ber. (1898) **31**, 698.



Wie bereits v. Kostanecki[1]) annimmt, dürfte der Reaktionsverlauf jedoch verwickelter sein und der Bildung von Crotonaldehyd aus Acetaldehyd vollkommen entsprechen. Man hätte mithin ein Zwischenprodukt anzunehmen, das in seinem Bau dem Aldol analog ist. Hiernach ließe sich die Reaktion in folgende Stufen zergliedern:



Möglicherweise könnte aber auch die durch Schema 2 veranschaulichte Reaktion nicht quantitativ verlaufen, und die in ihr dargestellte Wasserabspaltung erst durch Einwirkung der Salzsäure vollständig werden. In diesem Falle könnte man hoffen, einen Dioxykörper folgender Konstitution



festzuhalten, wenn man anstatt der Salzsäure ein weniger stark wasserentziehendes Mittel anwendete. Man ließ daher auf das alkalische Kondensationsgemisch von o-Aceto-p-kresol und Anisaldehyd Kohlensäure einwirken. Als Ergebnis dieses Versuchs ließ sich jedoch nur die vermehrte

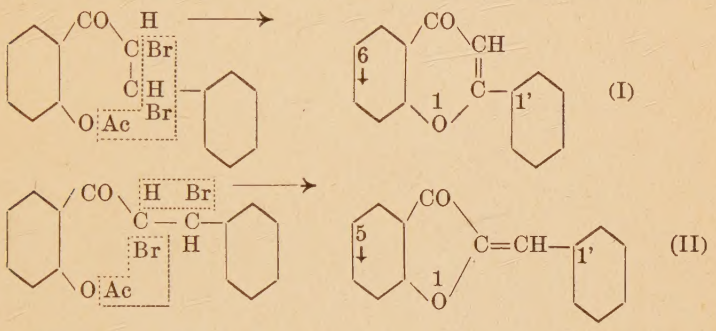
[1]) Bull. soc. chim. (1903) [3] **29**, XXIV.

Bildung des als Nebenprodukt auftretenden entsprechenden Flavanons feststellen.

Ich wende mich nunmehr zum Bericht über die Versuche, welche meiner Hauptaufgabe galten, dem Studium der

Bildung des Flavon- und Cumaranon-Ringes.

v. Kostanecki hatte zur Verwirklichung seiner Flavonsynthesen die 2′-Oxy-chalkone durch Acetylierung der Hydroxylgruppe und Anlagerung von Brom an die doppelte Bindung in 2′-Acetoxy-chalkon-dibromide übergeführt. Daß diese Verbindungen jedoch nur in der Mehrzahl Flavone (I), teils dagegen Benzal-cumaranone (II) liefern, ist bereits eingangs betont worden. Die beiden Möglichkeiten können durch folgende Reaktionsschemata veranschaulicht werden:

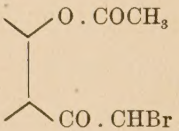


Bereits v. Kostanecki hat sich mit den Ursachen, die den Verlauf dieser Reaktion bestimmend beeinflussen, eingehender beschäftigt. Er nahm an, daß den vorhandenen Substituenten eine ausschlaggebende Bedeutung zukomme; denn nach seinen Versuchen war es lediglich durch die Natur des verwendeten Aldehydes und Acetophenons bedingt, in welcher Weise die Ringschließung verlief. So hat er darauf hingewiesen[1]), daß 2′-Acetoxy-chalkon-dibromide, die sich vom Anisaldehyd, Piperonal, Vanillin oder aber vom Phloracetophenon herleiten, statt der erwarteten Flavone stets Benzal-cumaranone liefern. v. Kostanecki hat auch gemeinsam mit Tambor ausgesprochen, in welcher Weise man sich den durch Einfluß der Substituenten bedingten Mecha-

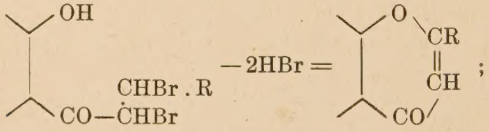
[1]) Bull. soc. chim. (1903) [3], **29**, XIX u. XX.

nismus beider Ringschließungen vorzustellen habe. Ihre Auffassung lautet, wie folgt[1]):

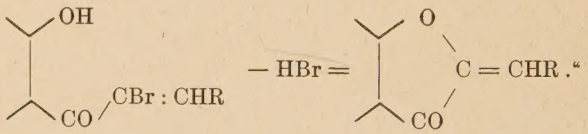
„Beim Behandeln der o-Acetoxy-chalkon-dibromide,



mit alkoholischem Kali verlaufen nämlich drei Reaktionen nebeneinander: 1. die Verseifung der Acetylgruppe, 2. die Ringschließung, 3. die seitliche Bromwasserstoffabspaltung. Findet die Verseifung zuerst statt, so können Flavone entstehen:



wird aber zuerst ein Molekül Bromwasserstoffsäure in dem ermittelten[2]) Sinne abgespalten, so muß ein Benzal-cumaranon resultieren:



Den Ausgangspunkt meiner Versuche bildete die Prüfung, ob die Annahme v. Kostanecki's und Tambor's zutrifft, als habe die Geschwindigkeit, mit der die Acetylgruppe verseift wird, einen entscheidenden Einfluß auf die Natur des entstehenden Ringschlußprodukts. Zu diesem Zweck unterwarf man anstelle der Acetoxykörper die freien Oxyverbindungen[3]) solcher Chalkon-dibromide, die v. Kostanecki Benzalcumaranone geliefert hatten, der Einwirkung von Alkali. Hierdurch war die Möglichkeit für die freie Konkurrenz

---

[1]) Ber. (1899) **32**, 2268.

[2]) Bezieht sich auf zuvor angeführte Versuche, ist aber auch aus der nachfolgenden Gleichung zu ersehen.

[3]) Den ersten Vertreter dieser Körperklasse haben v. Auwers und Döll dargestellt. Vgl. Ann. (1920) **421**, 94 u. 104.

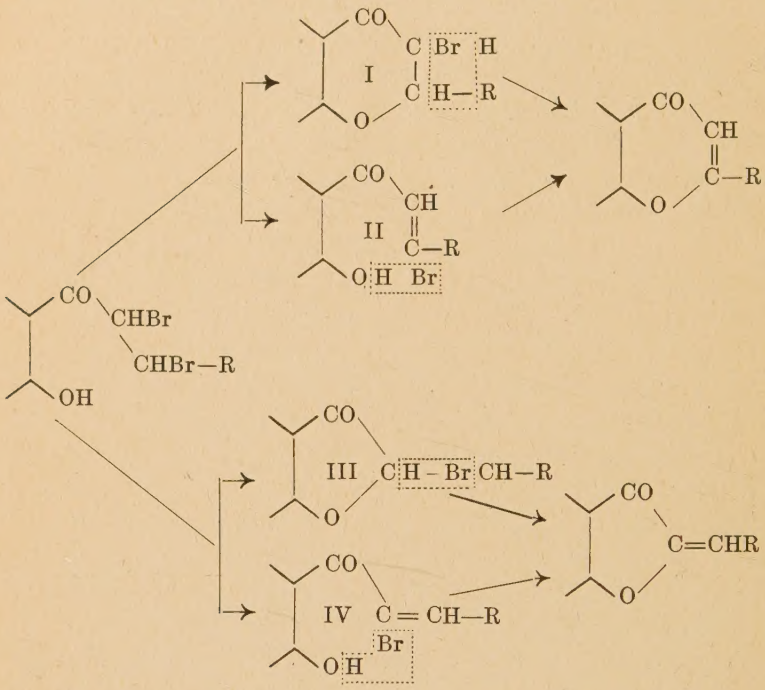
beider Ringschließungsreaktionen gegeben. Daß sich hierbei — in Übereinstimmung mit der Auffassung v. Kostanecki's — der γ-Pyron-Ring als bevorzugt erweisen würde, hielt man für durchaus wahrscheinlich; denn v. Auwers, Elisabeth Lämmerhirt und Richard Döll[1]) haben, wie bereits eingangs angedeutet wurde, den Beweis erbracht, daß bei einer Reihe von Verbindungen, deren Bau demjenigen der 2'-Oxy-chalkon-dibromide gleicht, die Neigung zur Bildung des sechsgliedrigen, sauerstoffhaltigen Ringes vorwaltet. Tatsächlich gelang denn auch die Herstellung von Flavonen aus 2'-Oxy-chalkon-dibromiden, die sich vom Anisaldehyd und Piperonal herleiten, deren Acetylverbindungen also v. Kostanecki stets Benzal-cumaranone geliefert hatten. Man war jedoch hierbei nicht bis ins einzelnste der Vorschrift v. Kostanecki's gefolgt, und eine genaue Durcharbeitung beider Ringschlußreaktionen zeigte, daß auch aus den Acetoxy-verbindungen Flavone und aus den Oxy-körpern Benzal-cumaranone erhalten werden können. Beide Dibromide bilden nämlich überraschender Weise den fünfgliedrigen, sauerstoffhaltigen Ring, wenn man sie — entsprechend der Beschreibung v. Kostanecki's[2]) — in alkoholischer Lösung der Einwirkung von Alkali unterwirft; dagegen ist es lediglich notwendig, diese Verbindungen in Alkohol zu suspendieren, um bei sonst völlig gleichem Verfahren Flavone zu erhalten. Diese Ergebnisse zeigen, daß der Reaktionsverlauf von der Konzentration der Versuchslösung abhängt, nicht dagegen von der Geschwindigkeit, mit der die Acetylgruppe verseift wird. Man kann vielmehr annehmen, daß sich die Verseifung augenblicklich vollzieht und daß hierauf die mildere oder stärkere Einwirkung von Alkali bedingt, wie der Wettbewerb zwischen den beiden möglichen Ringschließungen ausfällt. Zur vollständigen Klärung des Reaktionsverlaufs in beiden Fällen bleibt dann nur noch zu entscheiden, ob Ringschließung oder seitliche Bromwasserstoffabspaltung auf

---

[1]) Ann. (1920) **421**, 1 ff., 86 ff. u. 112, Zeile 19—21.

[2]) Ber. (1899) **32**, 310, 316 u. 319.

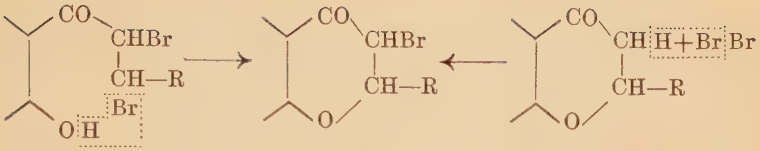
die Verseifung der Acetylgruppe folgt. Hiernach kommen für die beiden Ringschlußreaktionen je zwei Zwischenprodukte als theoretisch möglich in Frage; sie sind aus nachstehendem Schema zu ersehen:



Welchen der beiden theoretisch möglichen Wege die Reaktion bei der Flavonbildung einschlägt, hierüber hat v. Kostanecki sich nicht ausgesprochen. Diese Frage ist jedoch durch verschiedene Versuche geklärt, die v. Auwers und Döll[1]) durchgeführt haben. Sie stellten nämlich aus dem 2′-Oxy-5′-methyl-chalkon-dibromid durch Einwirkung von 1 Mol Natriumhydroxyd das 3-Brom-6-methyl-flavanon (Verbindung I des obigen Schemas) her. Den Beweis für die Konstitution des Reaktionsprodukts haben sie dann in der Weise erbracht, daß sie das 6-Methyl-flavanon durch Bromierung ebenfalls in diese Verbindung überführten.

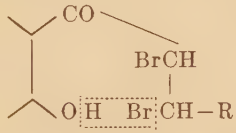
---

[1]) Vgl. Ann. (1920) **421**, 94 u. 105.

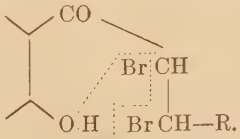


Aus Gründen, die weiter unten besprochen werden sollen, unternahm ich es, das Dibromid des 4-Methoxy-2′-oxy-5′-methyl-chalkons nach der soeben beschriebenen Methode von v. Auwers und Döll in das zugehörige 3-Brom-flavanon überzuführen. Das erhaltene Reaktionsprodukt zeigte jedoch in seinen Eigenschaften keine völlige Analogie mit der von den genannten beiden Autoren hergestellten Verbindung. Der hierdurch nahe gelegte Versuch, auch auf dem zweiten von v. Auwers und Döll gewiesenen Wege zum 3-Brom-6-methyl-4′-methoxy-flavanon zu gelangen, führte nicht zum Ziel.

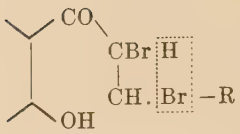
Die Erkenntnis, in welcher Weise die Flavone entstehen, eröffnet folgenden Einblick in den Mechanismus der Cumaranonbildung: Da bei der Schließung des sechsgliedrigen, sauerstoffhaltigen Ringes in erster Phase das Wasserstoffatom des Phenolhydroxyls mit dem β-ständigen Bromatom reagiert,



so ist es unwahrscheinlich, daß dieses gleiche Wasserstoffatom sich bei der Entstehung des Cumaranonringes mit dem α-ständigen Bromatom vereinigen sollte:

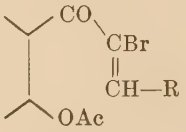


Viel eher kann man annehmen, daß bei der Bildung des fünfgliedrigen Heterozyklus die seitliche Abspaltung eines Moleküls Bromwasserstoff die erste Stufe der Reaktion darstellt. Daß hierbei das β-ständige Bromatom aus dem Molekül auscheidet,



läßt sich durch zahlreiche Beispiele wahrscheinlich machen. Es sei hier nur an die Überführung der Dibromide der Acrylsäure, der Crotonsäure und der Zimmtsäure in die entsprechenden α-bromierten Säuren erinnert, die durch Abspaltung eines Moleküls Bromwasserstoff mittels alkoholischen Alkalis bewirkt wird.

Verschiedene Versuche sprechen für die Richtigkeit dieser Überlegungen. v. Kostanecki und Tambor gelang es durch Zufall, eine Verbindung vom Typus



darzustellen[1]); sie haben diese in ein Benzal-cumaranon übergeführt und daraus, wie bereits hervorgehoben, den Schluß gezogen, daß ein α-Brom-2′-oxy-chalkon das Zwischenprodukt bei der Bildung des fünfgliedrigen, sauerstoffhaltigen Ringes sei. Um diese Annahme v. Kostanecki's und Tambor's über jeden Zweifel zu erheben, versuchte ich, das bei der Cumaranonbildung aus 4-Methoxy-2′-oxy-5′-methyl-chalkondibromid entstehende Zwischenprodukt festzuhalten. Zu diesem Zweck wurde das genannte Dibromid in heißer alkoholischer Lösung der Einwirkung von 1 Mol Natriumhydroxyd unterworfen. Das Reaktionsprodukt war jedoch uneinheitlich und ließ sich nicht reinigen; daß es im wesentlichen aus einem α-Brom-2′-oxy-chalkon bestand, versuchte man daher durch Acetylierung der Hydroxylgruppe zu beweisen. Hierbei ergab sich jedoch eine so geringe Ausbeute, daß man sich damit begnügen mußte, die Verschiedenheit des isolierten Körpers vom Ausgangsmaterial festzustellen; in dieser Weise ließ es sich wenigstens wahrscheinlich machen, daß in dem

[1]) Ber. (1899) **32**, 2267 u. 2268.

Reaktionsprodukt die gesuchte Acetylverbindung vorlag. Die geschilderten Versuche stützen somit die Annahme, daß ein α-Brom-2′-oxy-chalkon als Zwischenprodukt bei der Cumaranonbildung auftritt.

Zur vollständigen Klärung beider Ringschließungen schien endlich noch eine Prüfung der Frage erforderlich, in welcher Weise die Konzentration der Versuchslösung die Reaktion einmal in diese, das andere Mal aber in jene Bahn hineinzwingt. Nach den bisher beschriebenen Versuchen lag die Erklärung nahe, daß bei der Reaktion stets als erstes Zwischenprodukt 3-Brom-flavanon entstehe; man müßte dann weiter annehmen, daß diese Verbindung, die bei schwacher Einwirkung von Alkali Flavon liefert, durch konzentrierte Laugen in Benzal-cumaranon übergeführt wird. Diese Umwandlung würde einen Fall von Ringverengerung darstellen ähnlich der Bildung der Cumarilsäure aus dem Dibromid des Cumarins. Gegen diese Annahme ließen sich zwar die von v. Auwers und Pohl[1]) beobachteten Übergänge von Benzal-cumaranonen in Flavonole anführen. Es darf jedoch nicht vergessen werden, daß in den untersuchten Fällen die Bildung des Cumaranonringes durch die vorhandenen Substituenten ausnahmsweise begünstigt ist. Man stellte daher das 4′-Methoxy-3-brom-6-methyl-flavanon dar und unterwarf es der Einwirkung starker Alkalilauge. Da hierbei ein Flavon entstand, war die obige Annahme einer Aufspaltung und Verengerung des Flavanonringes durch den Versuch widerlegt. Man muß daher die Rolle, welche die Konzentration der verwendeten Alkalilauge bei dieser Reaktion spielt, in anderer Weise deuten. Dies geschieht vielleicht am besten durch die Annahme, daß die Gruppe —CHBr—CHBr— in den untersuchten Dibromiden zwar gegen verdünnte Laugen beständig ist, jedoch durch konzentriertes Alkali sofort unter Bromwasserstoffabspaltung verändert wird. Eine Auffassung in diesem Sinne macht es verständlich, daß bei gewissen 2′-Oxy-chalkon-dibromiden das β-ständige Bromaton einmal

[1]) Ann. (1914) **405**, 243.

mit dem Wasserstoffatom des Phenolhydroxyls, ein anderes Mal dagegen mit dem α-ständigen Wasserstoffatom reagiert.

Wie bereits öfter erwähnt, zeigen die 2′-Acetoxy-chalkon-dibromide im allgemeinen keine Neigung zur Bildung eines fünfgliedrigen, sauerstoffhaltigen Rings. Immerhin sind die aus diesen Verbindungen erhaltenen Flavone — wie schon v. Kostanecki und Osius[1]) beobachtete — stets durch Spuren von Benzal-cumaranonen verunreinigt. Es wurde daher der Versuch unternommen, diese Nebenreaktion unter Ausnutzung der bereits gesammelten Erfahrungen durch Abänderung der Versuchsbedingungen zur Hauptreaktion zu machen. Zunächst versuchte man, durch Temperatursteigerung die Reaktion in die gewünschte Bahn zu leiten; man versetzte siedend heiße alkoholische Lösungen des 2′-Acetoxy-chalkon-dibromids und des 2′-Oxy-5′-methyl-chalkon-dibromids mit Natronlauge. In beiden Fällen gelang es jedoch hierdurch nicht, Benzal-cumaranone zu erhalten. Man schlug daher einen anderen Weg ein. Das 2′-Acetoxy-chalkon-dibromid wurde mit einer alkoholischen Lösung von 1 Mol Natriumacetat gekocht. Man hoffte hierdurch zum α-Brom-2′-acetoxy-chalkon zu gelangen. Diese Verbindung mußte dann — in Übereinstimmung mit den bisher besprochenen analogen Fällen — bei der Behandlung mit Alkali Benzal-cumaranon liefern. Bei Durchführung dieser Versuche entstand jedoch als Endprodukt eine bromhaltige, alkalibeständige Verbindung, die nicht näher untersucht wurde. Aus ihrer Entstehung mußte jedoch geschlossen werden, daß die Reaktion in dem besprochenen Falle nicht den erwarteten Weg eingeschlagen hatte. Während früher gezeigt werden konnte, daß sich der Einfluß von Substituenten auf die Ringbildung in manchen Fällen überwinden läßt, so sprechen die zuletzt geschilderten Versuche dafür, daß dies durchaus nicht immer gelingt.

Zum Abschluß meiner Arbeit untersuchte ich schließlich noch eine Reaktion eingehender, welche zu der soeben abgehandelten in naher Beziehung steht, die

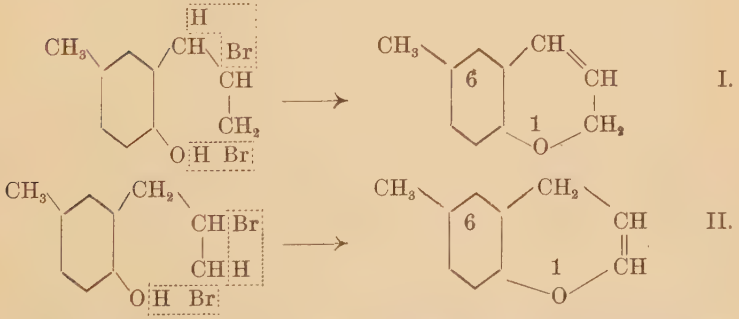
---

[1]) Ber. (1899) **32**, 324 (Fußnote).

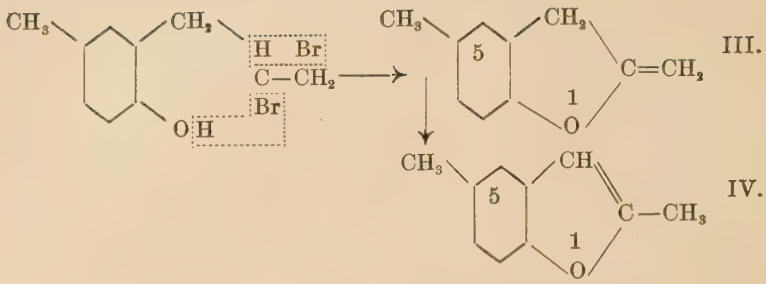
Ringschließung beim o-Allyl-p-kresol-dibromid.

Claisen zeigte in seinen Arbeiten[1]) über die von ihm entdeckte Umlagerung von Phenol-allyl-äthern in die isomeren Allyl-phenole, daß o-allylierte Phenole sich leicht in bizyklische Verbindungen überführen lassen[2]). Auch bei diesen Substanzen ist hierbei die Möglichkeit der Entstehung sowohl eines sechsgliedrigen als auch eines fünfgliedrigen, sauerstoffhaltigen Ringes gegeben. Der genannte Gelehrte wies nach, daß die entstandenen Ringschlußprodukte Cumarane waren. Später[3]) hat dann Claisen Brom an das Acetat des o-Allyl-phenols angelagert und Alkalilauge auf das so erhaltene Dibromid einwirken lassen. Auch bei dieser Reaktion, die in vollkommener Analogie mit den Ringschließungen bei 2′-Acetoxy-chalkon-dibromiden steht, erfolgte die Bildung des fünfgliedrigen Heterozyklus; Claisen erhielt das 2-Methyl-cumaron. Meine Aufgabe sollte es sein, zu prüfen, ob sich auch bei dieser Körperklasse durch Abänderung der Versuchsbedingungen eine Umwandlung in Verbindungen mit sechsgliedrigem, sauerstoffhaltigem Ring erzielen ließe. Als Versuchsmaterial diente das o-Allyl-p-kresol-dibromid. Die Einwirkung von Alkalilauge auf diese Verbindung konnte zu vier Ringschlußprodukten führen:

zum 6-Methyl-α-chromen (I)
„ 6-Methyl-β-chromen (II)
„ 2-Methylen-5-methyl-cumaran (III)
„ 2,5-Dimethyl-cumaron (IV),



[1]) Ber. (1912) **45**, 3157. — Ann. (1913) **401**, 21. — Ann. (1919) **418**, 69.
[2]) Ann. (1913) **401**, 25 u. 26.
[3]) Ann. (1919) **418**, 83 u. 84.



Claisen hatte die Ringschließung beim Acetyl-o-allyl-phenol-dibromid durch „andauerndes Kochen mit methylalkoholischem Kali" bewirkt. Man hoffte nun — ähnlich wie bei den 2′-Oxy-chalkon-dibromiden — durch mildere Einwirkung von Alkali zu dem gewünschten Ergebnis gelangen zu können. Bei Durchführung dieses Versuchs zeigte sich jedoch, daß — im Gegensatz zu den 2′-Oxy-chalkon-dibromiden — das Dibromid des o-Allyl-p-kresols das Halogen ziemlich zäh festhält. Zum wenigsten war das nach kurzer Einwirkung von Alkali erhaltene Reaktionsprodukt noch bromhaltig. Man kochte darauf das o-Allyl-p-kresol-dibromid einen Tag über mit alkoholischem Alkali. Aus dem Reaktionsgemisch wurde das 2,5-Dimethyl-cumaron (Verbindung IV des obigen Schemas) gewonnen. Seine Identifizierung erfolgte durch Vergleich des Siedepunkts und seiner optischen Konstanten mit den entsprechenden Werten eines Präparats dieser Verbindung, das Claisen auf anderem Wege erhalten hatte. Die beschriebenen Versuche haben also lediglich eine Bestätigung dafür erbracht, daß bei den o-Allyl-phenol-dibromiden eine besonders große Neigung zur Bildung eines fünfgliedrigen, sauerstoffhaltigen Ringes besteht.

Nach Abschluß meiner Arbeit erschien eine Veröffentlichung von Roger Adams und R. E. Rindfuß[1]), die angeben, aus einer Reihe von Dibromiden acetylierter o-Allyl-phenole durch Einwirkung von Alkali Methylencumarane (entsprechend Verbindung III des obigen Schemas) erhalten zu haben. Diese beiden Autoren haben unter

[1]) Ch. C. 1919, III, 1007.

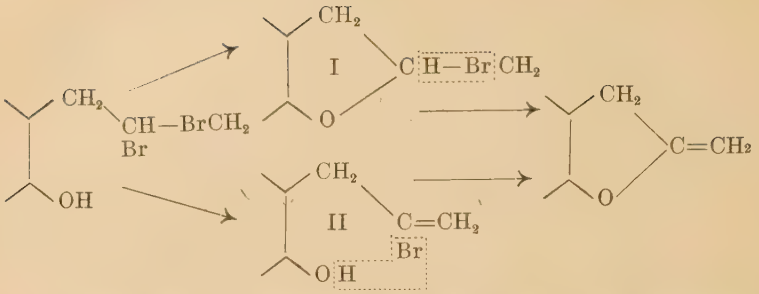
anderem — unterstützt von L. F. Krug — auch das Acetyl-o-allyl-p-kresol-dibromid durch Alkali in eine bizyklische Verbindung übergeführt. Hierbei haben sie, zum wenigsten mit großer Wahrscheinlichkeit, das gleiche Ringschlußprodukt erhalten, welches ich aus der nicht acetylierten Verbindung durch Kochen mit alkoholischem Natron herstellte. Allein sie sehen in dieser Substanz das 2-Methylen-5-methyl-cumaran. Das optische Verhalten dieser Verbindung spricht jedoch außer den bereits erörterten Tatsachen[1]) dafür, daß in ihr das 2,5-Dimethyl-cumaron vorliegt. Sie zeigt nämlich beträchtliche Exaltationen im Brechungs- und Zerstreuungsvermögen, wie das von einem Cumaron wegen der „aktuell konjugierten" Doppelbindung erwartet werden muß. Daß die im 2,5-Dimethyl-cumaron vorhandenen „störenden" Substituenten keinen wesentlichen Rückgang der Exaltationen bewirken, stimmt mit den spektrochemischen Beobachtungen überein, die v. Auwers bei dieser Körperklasse gemacht hat[2]). Umgekehrt läßt sich aus dem optischen Verhalten des Ringschlußproduktes folgern, daß in ihm kein Cumaranderivat vorliegen kann. Aus dem gleichen Grunde ist übrigens auch die Auffassung der Verbindung als 6-Methyl-β-chromen unzulässig, was im Hinblick auf bereits vorausgeschickte Erörterungen noch hinzugefügt werden mag.

Was den Mechanismus der Cumaronbildung angeht, so hat man — wie bereits im obigen Schema ersichtlich gemacht ist — die intermediäre Entstehung von 2-Methylencumaranen anzunehmen, die sich zu 2-Methyl-cumaronen umlagern. Für die Bildung erstgenannter Verbindungen sind in völliger Analogie mit der Entstehung der Benzalcumaranone zwei Möglichkeiten theoretisch denkbar. Die Reaktion kann entweder durch die Ringschließung oder aber durch die seitliche Bromwasserstoffabspaltung eingeleitet werden; hiervon wird es abhängen, ob die in nachstehendem Schema mit I oder die mit II bezeichnete Verbindung das erste Zwischenprodukt dieser Reaktion darstellt:

---

[1]) Vgl. auch Claisens Bemerkungen zu der Abhandlung der genannten amerikanischen Autoren: Ber. (1920) **53**, 322.

[2]) Ann. (1915) **408**, 263 u. 264.



Nach den Ergebnissen der oben genannten amerikanischen Autoren ist die Ringschließung die erste Phase bei der Cumaronbildung. Eigene Versuche in dieser Richtung liegen nicht vor.

Schlußbetrachtung.

Die vorstehenden Ausführungen haben gezeigt, daß sich die Dibromide der 2′-Oxy-chalkone und der o-Allylphenole sehr verschieden verhalten trotz der Ähnlichkeit, die der Bau dieser Verbindungen aufweist. Nach dem zuvor eingehend besprochenen Versuchsmaterial erscheint als der Kernpunkt dieses Unterschiedes, daß bei ersterer Körperklasse das zum Phenolrest γ-ständige, bei letzterer dagegen das β-ständige Bromatom reaktionsfähiger ist. Zu entscheiden bleibt, ob die Bevorzugung gewisser Ringgebilde als Ursache oder als Folge der verschieden großen Beweglichkeit beider Bromatome anzusehen ist; in ersterem Falle müßten dann Betrachtungen entsprechend v. Baeyers Spannungstheorie den letzten Grund des Reaktionsverlaufs erschließen. Um diese Frage zu klären, wird man versuchen, die beiden Einflüsse, welche die Natur des entstehenden Ringschlußprodukts bestimmen können, voneinander getrennt zu studieren.

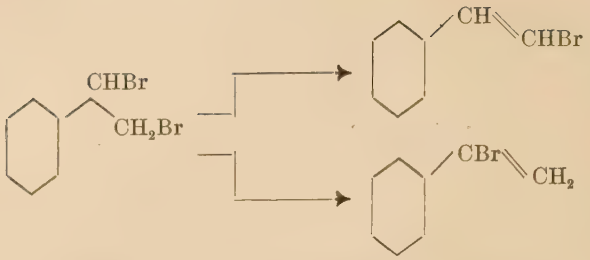
Es sei hier mit der Betrachtung begonnen, ob in beiden Fällen an sich schon der fünf- oder sechsgliedrige Heterozyklus bevorzugt ist. Bei der erstabgehandelten Reaktion sprechen zugunsten des letzteren Ringsystems bereits erwähnte Versuche von v. Auwers und Pohl; diese beiden Autoren haben nämlich zahlreiche Benzal-cumaranonhaloide in Flavonole übergeführt und bewiesen, daß sich in

diesen Fällen der Cumaranonring außerordentlich leicht öffnet. Bei der an zweiter Stelle bearbeiteten Reaktion muß man davon ausgehen, daß als erstes und den Weiterverlauf der Umsetzung bestimmendes Produkt ein Derivat des Cumarans anzunehmen ist. Nun lagern sich aber, wie schon besprochen, die o-Allyl-phenole beim Kochen mit sauren Katalysatoren in Cumarane um. Da hierbei auch die Bildung von Chromanen theoretisch möglich wäre, so erscheint der fünfgliedrige Heterozyklus bei dieser Reaktion bevorzugt.

Ich wende mich nunmehr zu der Frage, welches der beiden Bromatome bei den 2'-Oxy-chalkon-dibromiden und bei den o-Allyl-phenol-dibromiden leichter beweglich ist. Hierbei muß berücksichtigt werden, daß bei ersterer Körperklasse die Bromatome an zwei sekundären Kohlenstoffatomen haften, während bei der letzteren das eine Bromatom an primären Kohlenstoff, das andere hingegen an sekundären gebunden ist. Man sollte daher annehmen, daß beide Bromatome der 2'-Oxy-chalkon-dibromide gleich beweglich seien. Es ist aber bereits oben darauf hingewiesen worden, daß in ähnlich gebauten Dibromiden, bei denen Ringbildung nicht in Frage kommt, das zur CO-Gruppe β-ständige Bromatom das α-ständige an Reaktionsfähigkeit übertrifft. Andererseits wird man zu der Annahme neigen, daß Brom an sekundärem Kohlenstoff weniger fest hafte als an primärem, um so mehr, wenn die Valenz des sekundären Kohlenstoffatoms — wie bei den o-Allyl-phenol-dibromiden — durch einen doch schon verhältnismäßig schweren aromatischen Rest mitbeansprucht wird. Tatsächlich scheinen aber beide Bromatome gleichberechtigt zu sein, wie folgendes Beispiel zeigt: Das Styrol-dibromid, eine Verbindung, bei der Ringbildung ausgeschlossen ist, liefert bei der Einwirkung von alkoholischem Alkali[1]) ω-Brom-styrol, beim Erhitzen mit Wasser[2]) oder alkoholischem Kaliumacetat[3]) dagegen α-Brom-styrol:

---

[1]) Vergl. C. Glaser, Ann. (1870) **154**, 168.
[2]) Vergl. Br. Radziszewski, Ber. (1873) **6**, 493.
[3]) Vergl. Th. Zincke, Ann. (1883) **216**, 290 u. 291.



Die voraufgegangenen Betrachtungen lassen sich wie folgt zusammenfassen:

Die Entstehung der Flavone ist sowohl durch das Bestreben zur Bildung des sechsgliedrigen, sauerstoffhaltigen Rings als auch durch die besondere Beweglichkeit des zum Phenolrest γ-ständigen Bromatoms zu erklären. Diese beiden Erscheinungen kann man wohl im wesentlichen auf das Vorhandensein der Ketogruppe zurückführen. Gewisse Substituenten bewirken, daß konzentrierte Alkalilauge seitliche Bromwasserstoffabspaltung und damit die Bildung von Benzal-cumaranonen hervorruft; auch hierbei tritt das zum Phenolrest γ-ständige Bromatom zunächst in Reaktion.

Die Entstehung der Cumarone aus den Dibromiden der o-Allyl-phenole erscheint jedoch ausschließlich durch die Neigung zur Bildung des Cumaranringes bedingt.

II. Experimenteller Teil.

Der experimentelle Teil gliedert sich entsprechend den im theoretischen Teil gegebenen Darlegungen folgendermaßen:

I. Die Chalkon-Kondensation.

A) Herstellung des Ausgangsmaterials.

Nr. 1. p-Tolyl-acetat.

Nr. 2. o-Aceto-p-kresol.

B) Die Kondensation.

Nr. 3. Versuch zur Isolierung des Zwischenprodukts der Chalkonbildung.

Nr. 4. Das bei der Reaktion als Nebenprodukt auftretende Flavanon.

II. Die Bildung des Flavon- und Cumaranon-Ringes.

A) Solche Fälle, in denen beide Ringschlußprodukte entstehen können.

a) Komponenten des Chalkons: o-Aceto-p-kresol und Anisaldehyd.

Nr. 5. Herstellung des 2′-Oxy-chalkons.
Nr. 6. Acetylierung des 2′-Oxy-chalkons.
Nr. 7. Anlagerung von Brom an das 2′-Acetoxy-chalkon.
Nr. 8. Anlagerung von Brom an das 2′-Oxy-chalkon.
Nr. 9. Bildung des Flavonringes.
Nr. 10. Bildung des Cumaranonringes.

b) Komponenten des Chalkons: o-Oxy-acetophenon und Anisaldehyd.

Nr. 11. Phenyl-acetat.
Nr. 12. o-Oxy-acetophenon.
Nr. 13—18. Versuche entsprechend Nr. 5—10.

c) Komponenten des Chalkons: o-Oxy-acetophenon und Piperonal.

Nr. 19—21. Versuche entsprechend Nr. 5—7.
Nr. 22 u. 23. Versuche entsprechend Nr. 9 u. 10.

B) Versuche zur Isolierung der Zwischenprodukte beider Ringschluß-Reaktionen.

Nr. 24. Das Zwischenprodukt bei der Flavonbildung.
Nr. 25 u. 26. Das Zwischenprodukt bei der Cumaranonbildung.

C) Solche Fälle, in denen bei der Ringschließung nur Flavone erhalten wurden.

a) Komponenten des Chalkons: o-Oxy-acetophenon und Benzaldehyd.

Nr. 27—29. Versuche entsprechend Nr. 5—7.
Nr. 30 u. 31. Ringschließung.

b) Komponenten des Chalkons: o-Aceto-p-kresol und Benzaldehyd.

Nr. 32. Ringschließung beim 2′-Oxy-5′-methyl-chalkon-dibromid.

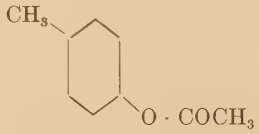
III. Ringschließung beim o-Allyl-p-kresol-dibromid.

Nr. 33. p-Kresol-allyl-äther.
Nr. 34. Umlagerung des p-Kresol-allyl-äthers in o-Allyl-p-kresol.
Nr. 35. Anlagerung von Brom an das o-Allyl-p-kresol.
Nr. 36. Bildung des Cumaronringes.

I. Die Chalkon-Kondensation.

A) Herstellung des Ausgangsmaterials.

Nr. 1. p-Tolyl-acetat,



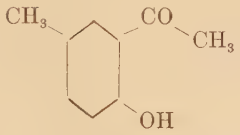
K. P. 211—212 °.

Diese Verbindung wurde nach dem von Nencki[1]) aufgefundenen und von Rasiński[2]) und Seifert[3]) ausgearbeiteten Acetylierungsverfahren hergestellt.

Äquimolekulare Mengen p-Kresol (200 g) und Eisessig (110 g) erwärmt man am Rückflußkühler auf etwa 80 ° und fügt dazu aus einem Tropftrichter $^1/_3$ Molekulargewicht Phosphoroxychlorid (96 g). Nach etwa zweistündiger Digestion auf einem gelinde siedenden Wasserbade hört die Entwicklung von Salzsäuregas auf. Man gießt in verdünnte eiskalte Sodalösung, nimmt das als Öl ausgeschiedene p-Tolylacetat in Äther auf, trocknet über Natriumsulfat, verdampft den Äther und rektifiziert den Rückstand. Aus den angegebenen Mengen erhielt man 208 g Ester, die bei 209—214 ° übergingen und zur Weiterverarbeitung genügend rein waren. Die Ausbeute entspricht etwa 75 % der Theorie.

[1]) J. pr. (1882) [2] **25**, 282.
[2]) J. pr. (1882) [2] **26**, 62.
[3]) J. pr. (1885) [2] **31**, 467.

Nr. 2. o-Aceto-p-kresol,



F. P. 50 °,

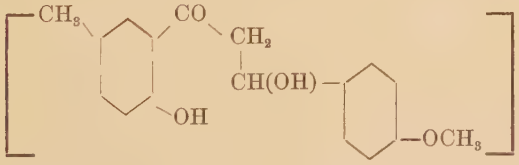
zuerst erhalten von v. Auwers und Betteridge[1]). Darstellung nach der Methode von Fries und Finck[2]).

Man versetzt p-Tolyl-acetat (100 g) mit der doppelten Gewichtsmenge Aluminiumchlorid (200 g) und erhitzt drei Stunden lang auf 120 °. Das Gemisch bläht sich hierbei sehr stark auf, aus welchem Grunde man die Reaktion in einem nicht zu kleinen Gefäße vornehme. Nach dem Erkalten trägt man das Reaktionsprodukt in kleinen Anteilen in Eiswasser ein, das man zuvor mit etwas Salzsäure versetzt hat. Hierbei scheidet sich das o-Aceto-p-kresol ab. Nachdem man es von öligen Beimengungen durch scharfes Absaugen nach Möglichkeit mechanisch getrennt hat, wäscht man mit wenig eiskaltem Methylalkohol und kristallisiert aus diesem Lösungsmittel um. Das so erhaltene Produkt ist zur Weiterverarbeitung genügend rein. Ausbeute 50 g, entsprechend 50 % der berechneten Menge.

B) Die Kondensation.

Nr. 3. Versuch zur Isolierung des Zwischenproduktes bei der Bildung von 2'-Oxy-chalkonen[3]). Als solches wird in dem vorliegenden Fall das

4-Methoxy-2'-oxy-5'-methyl-β-oxy-dihydrochalkon,



angesehen.

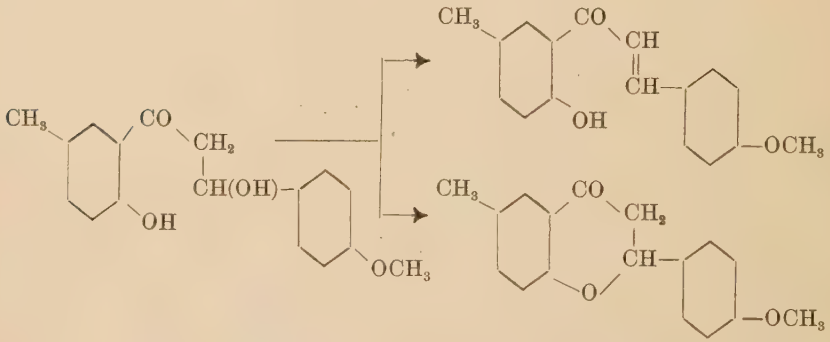
---

[1]) Ztschr. f. physik. Chem. (1900) **32**, 40; vgl. Ann. (1909) **364**, 166.

[2]) Ber. (1908) **41**, 4272.

[3]) Ber. (1898) **31**, 698.

Zu einer Lösung von 5 g o-Aceto-p-kresol und 4,5 g Anisaldehyd in 50 g Alkohol wurden 10 g 50-prozentige Natronlauge auf einmal hinzugesetzt. Man erhitzte zwei Stunden auf 50 ° und ließ so lange stehen, bis der Kolbeninhalt zu einer roten, undurchsichtigen Kristallmasse erstarrt war. Diese suspendierte man in Wasser, leitete eine Stunde lang Kohlensäure ein und kristallisierte das Reaktionsprodukt nach Absaugen und Waschen mit Wasser aus Alkohol um. Hierbei ließen sich durch fraktionierte Kristallisation zwei Verbindungen erhalten, das Hauptprodukt der Reaktion, 4-Methoxy-2′-oxy-5′-methyl-chalkon, und daneben das 6-Methyl-4′-methoxy-flavanon. Die erstgenannte Verbindung wurde mit der unter Nr. 5 beschriebenen identifiziert; die Körper schmolzen für sich und gemischt bei 98—99 °. Nähere Angaben über das Flavanon finden sich unter Nr. 4. Zunächst nahm man an, daß die Isolierung des 2′,β-Dioxy-dihydro-chalkons deshalb mißlungen sei, weil sich diese Verbindung beim Kochen mit Alkohol in Chalkon oder Flavanon oder beide Substanzen umwandle:

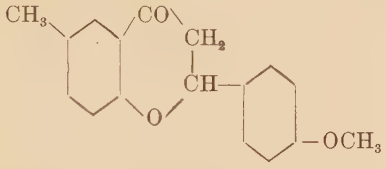


Da eine Trennung der Bestandteile des Reaktionsprodukts ohne Anwendung warmer Lösungsmittel nicht gelang, so versuchte man die Entstehung des 2′,β-Dioxy-dihydro-chalkons durch Analyse des mit kaltem Wasser gewaschenen und im Exsikkator getrockneten Rohprodukts wahrscheinlich zu machen. Die Werte, die sich bei der Verbrennung ergaben, entsprachen jedoch denjenigen, die sich für das Chalkon und das mit ihm isomere Flavanon berechnen.

0.1839 g Sbst. : 0.5117 g CO_2, 0.0932 g H_2O.
$C_{17}H_{18}O_4$ (Dioxy-dihydro-chalkon). Ber. C 71.3, H 6.3.
$C_{17}H_{16}O_3$ (Chalkon und Flavanon). Ber. „ 76.1, „ 6.0.
Gef. „ 75.9, „ 5.7.

Trotzdem die Isolierung eines 2′,β-Dioxy-dihydro-chalkons nicht gelungen ist, wird man an der Annahme seiner intermediären Entstehung festhalten und aus den beschriebenen Versuchen lediglich auf eine große Unbeständigkeit dieser Verbindungen schließen.

Nr. 4. 6-Methyl-4′-methoxy-flavanon,



F. P. 110°.

Die Entstehung dieser Verbindung als Nebenprodukt der Chalkonkondensation ist unter Nr. 3 beschrieben worden. Zur Identifizierung des Flavanons wurde es auch durch 24-stündiges Kochen der alkoholischen Lösung des zugehörigen 2′-Oxy-chalkons bei Gegenwart von Salzsäure hergestellt. Auch bei dieser Methode, die v. Kostanecki vielfach zur Gewinnung von Flavanonen verwandt hat, war die Ausbeute sehr gering. Hierzu trägt besonders die Schwierigkeit bei, das Reaktionsprodukt von dem überschüssigen 2′-Oxy-chalkon durch fraktionierte Kristallisation zu trennen.

Das 6-Methyl-4′-methoxy-flavanon kristallisiert aus Methylalkohol in farblosen, perlmuttglänzenden Blättchen. Es ist löslich in Benzin, Methylalkohol und Äthylalkohol, leicht löslich in Benzol und Äther.

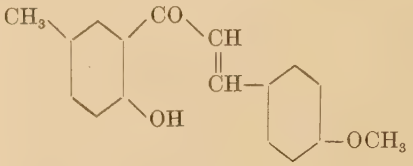
0.1305 g Sbst. : 0.3629 g CO_2, 0.0672 g H_2O.
$C_{17}H_{16}O_3$. Ber. C 76.1, H 6.0.
Gef. „ 75.9, „ 5.8.

II. Die Bildung des Flavon- und Cumaranon-Ringes.

A. Solche Fälle, in denen beide Ringschlußprodukte entstehen können.

a) Komponenten des Chalkons: o-Aceto-p-kresol und Anisaldehyd.

Nr. 5. 4-Methoxy-2′-oxy-5′-methyl-chalkon,



F. P. 98—99°.

o-Aceto-p-kresol und Anisaldehyd werden in alkoholischer Lösung nach der unter Nr. 3 gegebenen Beschreibung mit Alkali kondensiert. Die hierbei entstehende rote Kristallmasse wird in verdünnte Salzsäure eingetragen, wobei sie eine gelbrote Färbung annimmt. Das Chalkon ist nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol genügend rein zur Weiterverarbeitung. 40 g o-Aceto-p-kresol lieferten 50 g Chalkon, entsprechend 70% der berechneten Menge.

Das 4-Methoxy-2′-oxy-5′-methyl-chalkon kommt auffallenderweise in zwei so verschiedenen Kristalltrachten vor, daß man zuerst annahm, man habe es mit zwei verschiedenen Verbindungen zu tun. Beim Umlösen aus Alkohol treten beide Kristallarten gewöhnlich nebeneinander auf; man sieht schon mit bloßem Auge neben hellgelben, platten, langen Nadeln, orangefarbige derbe Kristalle mit violettem Oberflächenglanz. Der Beweis der chemischen Identität wurde in der Weise erbracht, daß man aus dem Gemisch beider Kristallarten jede der beiden rein herstellte; auch schmolzen beide Kristallarten für sich und gemischt bei 98 — 99°. Beim Umlösen aus Schwefelkohlenstoff lassen sich unschwer große, sehr schön ausgebildete Kristalle erhalten. Herr Professor Weigel hatte die große Güte, die Kristalle näher zu untersuchen, wofür ich ihm zu herzlichem Dank verpflichtet bin. Er stellte fest, daß beide Kristallarten dem

monoklinen System angehören und daß ihr Unterschied lediglich auf Verschiedenheiten in der Flächenentwicklung beruht. Bereits an dieser Stelle sei bemerkt, daß auch bei den im folgenden abgehandelten 2′-Oxy-chalkonen die gleiche kristallographische Besonderheit beobachtet wurde, wenn sie auch bei keinem in so auffallendem Maße hervortrat wie bei dem soeben besprochenen Vertreter dieser Körperklasse.

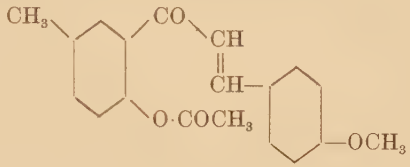
Das 4-Methoxy-2′-oxy-5′-methyl-chalkon ist löslich in Methylalkohol, leichter löslich in Äthylalkohol, Benzin und Schwefelkohlenstoff, sehr leicht löslich in Äther und Benzol.

0.1383 g Sbst.: 0.3872 g CO_2, 0.0744 g H_2O.

$C_{17}H_{16}O_3$. Ber. C 76.1, H 6.0.

Gef. „ 76.4, „ 6.0.

Nr. 6. 4-Methoxy-2′-acetoxy-5′-methyl-chalkon,



F. P. 116°.

Diese Verbindung erhält man aus dem 4-Methoxy-2′-oxy-5′-methyl-chalkon nach der Acetylierungsmethode von Liebermann und Hörmann[1]).

10 g Oxy-chalkon (Nr. 5) werden mit 4 g entwässertem Natriumacetat gemischt und 20 g Essigsäureanhydrid zugegeben. Man erhitzt etwa 3 bis 5 Minuten zum Sieden. Die Beendigung der Reaktion erkennt man am Verschwinden der gelben Farbe des Oxy-chalkons. Nach dem Erkalten gießt man in Eiswasser, wodurch die entstandene Acetylverbindung schon meist fest wird. Im Falle öliger Abscheidung bewirkt Verreiben mit etwas Methylalkohol die Kristallisation. Man wäscht mit Wasser und löst aus Methylalkohol um. Ausbeute: 9,3 g, entsprechend 80% der berechneten Menge.

[1]) Ber. (1878) **11**, 1619.

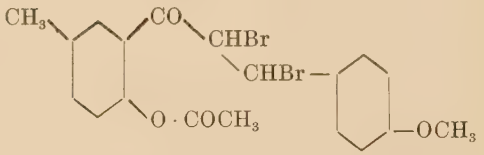
Die Verbindung kristallisiert aus Methylalkohol in sehr schwach gelblichen, glänzenden Nadeln. Sie löst sich wenig in Äther, gut in Benzin, besser noch in Methylalkohol und Äthylalkohol, leicht in Benzol.

0.1431 g Sbst.: 0.3846 g CO_2, 0.0733 g H_2O.

$C_{19}H_{18}O_4$. Ber. C 73.5, H 5.9.

Gef. „ 73.3, „ 5.7.

Nr. 7. 4-Methoxy-2′-acetoxy-5′-methyl-chalkon-dibromid,



F. P. etwa[1]) 126—127° unter Zersetzung.

Da diese Verbindung sich oft bereits kurze Zeit nach ihrer Herstellung verfärbt und sich durch Umkristallisieren schwierig reinigen läßt[1]), gebe ich nachstehend eine sehr genaue Vorschrift, nach der ein Produkt erhalten wurde, das bisher unverändert geblieben ist:

Man löst 10 g 4-Methoxy-2′-acetoxy-5′-methyl-chalkon (Nr. 6) unter Erwärmen in 300 ccm Schwefelkohlenstoff. Nach dem Erkalten gibt man unter Umschwenken 16,7 ccm Bromlösung[2]) (etwas weniger als die berechnete Menge) aus einer Bürette zu. Aus dem Reaktionsgemisch scheidet sich nach zwölfstündigem Stehen der größte Teil des entstandenen Dibromids (8 g) in Form langgestreckter, feiner, schneeweißer Nadeln ab. Man verjagt den Schwefelkohlenstoff aus der Mutterlauge und verreibt den Rückstand mit wenig

[1]) Da die Dibromide der 2′-Acetoxy-chalkone und 2′-Oxy-chalkone sich sowohl beim Umkristallisieren wie beim Erhitzen mehr oder minder zersetzen, so schwanken ihre Schmelzpunkte und erscheinen daher zu ihrer Charakterisierung wenig geeignet.

[2]) Zu allen im Laufe der vorliegenden Arbeit ausgeführten Bromanlagerungen in Schwefelkohlenstofflösung verwendete man eine Lösung von 10 ccm Brom in 90 ccm Schwefelkohlenstoff; sie enthält in 1 ccm 0,3 g Brom.

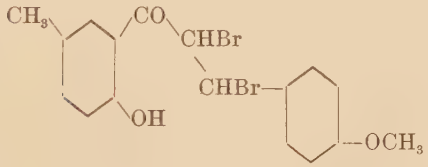
Methylalkohol, wobei sich das in ihm vorhandene Dibromid fest abscheidet. Es wird von öligen Verunreinigungen durch scharfes Absaugen nach Möglichkeit mechanisch getrennt und in 125 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst. Nach zwölfstündigem Stehen haben sich nochmals 4,3 g schön kristallisiertes Dibromid abgeschieden. Gesamtausbeute: 12,3 g, entsprechend 81 % der berechneten Menge.

Das 4-Methoxy-2'-acetoxy-5'-methyl-chalkon-dibromid löst sich wenig in Äther, besser in Benzin, leicht in Methylalkohol, Äthylalkohol und Benzol.

0.1398 g Sbst.: 0,1116 g AgBr [nach Baubigny und Chavanne[1])].

$C_{19}H_{18}O_4Br_2$. Ber. Br. 34,0.
Gef. „ 34,0.

Nr. 8. 4-Methoxy-2'-oxy-5'-methyl-chalkon-dibromid,



F. P. etwa[2]) 146° unter Zersetzung.

Man löst 10 g Oxychalkon (Nr. 5) in möglichst wenig Schwefelkohlenstoff und gibt 19,5 ccm Bromlösung[3]) aus einer Bürette hinzu. Gegen Ende der Reaktion kühlt man mit Kältemischung, wobei sich das schwerlösliche Dibromid zum allergrößten Teil in hellgelben, körnigen Kriställchen abscheidet. Durch mäßiges Einengen der Mutterlauge kann man die Ausbeute an reinem Produkt noch etwas verbessern und erhält dann 11,3 g Dibromid, entsprechend etwa 71 % der berechneten Menge.

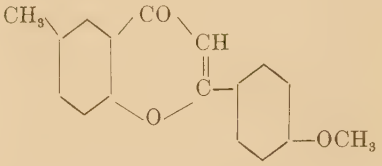
Die Verbindung löst sich wenig in Benzin und Äther, besser in Methylalkohol und Äthylalkohol, gut in Benzol.

[1]) Vgl. Chem.-Ztg. (1911) **35**, 450—452.
[2]) Vgl. Anmerk. 1 zu Nr. 7.
[3]) Vgl. Anmerk. 2 zu Nr. 7.

0.2085 g Sbst.: 0.1826 g AgBr (nach Baubigny und Chavanne).

$C_{17}H_{16}O_3Br_2$. Ber. Br 37,3.
Gef. „ 37,3.

Nr. 9. 6-Methyl-4′-methoxy-flavon,



F. P. 170°.

Man suspendiert 1 g Acetoxy-chalkon-dibromid (Nr. 7) oder Oxy-chalkon-dibromid (Nr. 8) in etwa 15 ccm Alkohol und setzt etwa 6 ccm 8-prozentige Natronlauge zu, wobei sich die Flüssigkeit zuerst gelbrot und dann gelb färbt. Nun bringt man durch kräftiges Umschütteln das suspendierte Dibromid zur Lösung, worauf bald die Abscheidung des entstandenen Flavons einsetzt. Man fügt nochmals überschüssige Natronlauge (10 ccm) hinzu und fällt mit Wasser aus. Nach gründlichem Waschen mit Wasser und einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol ist die Verbindung rein[1]). Ausbeute etwa 80% der Theorie.

Die Substanz bildet filzige, sehr feine Nadeln von schwach gelber[1]) Farbe und seidigem Glanz. Beim Verreiben mit konzentrierter Schwefelsäure färben sich die Kristalle oberflächlich rot[1]) und lösen sich dann mit hellgelber Farbe und lebhafter, blaugrüner Fluoreszenz auf.

---

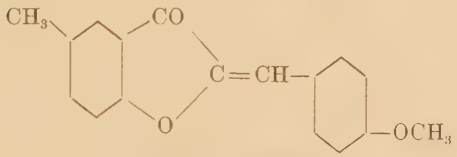
[1]) Die aus 2′-Acetoxy- und 2′-Oxy-chalkon-dibromiden dargestellten Flavone enthalten stets Spuren von Benzal-cumaranonen, von denen sie nur sehr schwierig zu befreien sind (vgl. Seite 14, Zeile 5—8). Auf der Anwesenheit dieses Nebenprodukts dürfte sowohl die schwach gelbe Farbe der auf diesem Wege hergestellten Flavone als auch die rote Färbung beruhen, die beim Betupfen der Kristalle mit konzentrierter Schwefelsäure auftritt. Aus dem entsprechenden Flavanon erhaltenes 6-Methyl-4′-methoxy-flavon (vgl. Nr. 24) war zum wenigsten schneeweiß und färbte sich beim Betupfen mit konzentrierter Schwefelsäure nur schwach gelb; der Schmelzpunkt dieses Produkts lag bei 170°.

Das aus 2′-Acetoxy-chalkon-dibromid gewonnene Flavon schmolz bei 168°, das aus 2′-Oxy-chalkon-dibromid erhaltene bei 170°; Mischschmelzpunkt 169°[1]). Das letztere Produkt wurde analysiert.

Das 6-Methyl-4′-methoxy-flavon löst sich ziemlich schwer in Benzin und Äther, besser in Methylalkohol, noch leichter in Äthylalkohol und sehr leicht in Benzol.

0.1716 g Sbst.: 0.4834 g CO_2, 0.0859 g H_2O.
$C_{17}H_{14}O_3$. Ber. C 76.7, H 5.3.
Gef. „ 76.9, „ 5.6.

Nr. 10. 5-Methyl-4′-methoxy-benzal-cumaranon,



F. P. 152°.

Man löst 1 g Acetoxy-chalkon-dibromid (Nr. 7) oder Oxy-chalkon-dibromid (Nr. 8) in etwa 15 ccm Alkohol und versetzt heiß mit etwa 6 ccm 8-prozentiger Natronlauge. Bald beginnt die Abscheidung des entstandenen Benzal-cumaranons. Man fügt nochmals überschüssige Natronlauge (10 ccm) hinzu und fällt mit Wasser aus. Das durch Schmieren stark verunreinigte Reaktionsprodukt ist nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methylalkohol rein. Ausbeute etwa 20% der berechneten Menge. Sowohl das aus Acetoxy-chalkon-dibromid gewonnene Produkt, das der Analyse unterworfen wurde, wie auch das aus Oxy-chalkon-dibromid erhaltene zeigten den Schmelzpunkt 152°; Mischschmelzpunkt 152°.

Das 5-Methyl-4′-methoxy-benzal-cumaranon kristallisiert aus Methylalkohol in sehr feinen, kanariengelben Nädelchen, die sich in konzentrierter Schwefelsäure mit blutroter Farbe lösen. Die Verbindung löst sich ziemlich schwer in Äther,

[1]) Vergl. Anm. auf S. 30.

gut in Benzin, Methylalkohol und Äthylalkohol, sehr leicht in Benzol.

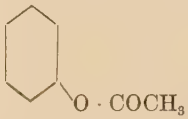
0.1719 g Sbst.: 0.4811 g CO_2, 0.0764 g H_2O.

$C_{17}H_{14}O_3$. Ber. C 76.7, H 5.3.

Gef. „ 76.4, „ 5.0.

b) Komponenten des Chalkons: o-Oxy-acetophenon und Anisaldehyd.

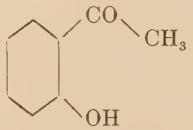
Nr. 11. Phenyl-acetat,



K. P. 191—192°.

200 g Phenol und 122.5 g Eisessig wurden mit 104.5 g Phosphoroxychlorid nach der unter Nr. 1 gegebenen Vorschrift behandelt. Man erhielt hierbei 212 g Ester, die bei 190—195° übergingen und zur Weiterverarbeitung genügend rein waren. Die Ausbeute entspricht etwa 68% der Theorie.

Nr. 12. o-Oxy-acetophenon.



K. P. 218°.

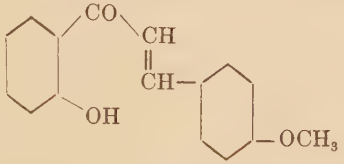
100 g Phenylacetat wurden mit 220 g Aluminiumchlorid nach der unter Nr. 2 gegebenen Vorschrift umgesetzt. Nach Behandlung des Reaktionsproduktes mit Eiswasser wurde das o-Oxy-acetophenon von der daneben entstandenen p-Verbindung mit überhitztem Wasserdampf abgeblasen[1]). Das aus dem Destillat durch Ausäthern und Verdampfen des Äthers gewonnene Rohprodukt ist stark phenolhaltig. Zu seiner Reinigung erwies sich das von R. Anschütz und M. E. Scholl zuerst erhaltene Semicarbazon[2]) dieser Verbindung als geeignet. Man versetzte

[1]) Vgl. Ber. (1910) **43**, 215 (Fußnote).

[2]) Ann. (1911) **379**, 338.

die alkoholische Lösung des rohen o-Oxy-acetophenons mit einer wässrigen Auflösung von Semicarbazid-chlorhydrat (92,5 g) und kristallisiertem Natriumacetat (112,5 g). Das Semicarbazon, das sich nach zwölfstündigem Stehen des Reaktionsgemischs fast vollständig abgeschieden hatte, wurde durch Erhitzen mit 300 g 30-prozentiger Schwefelsäure auf dem Wasserbade zersetzt. Man ätherte aus, trocknete den Auszug über Natriumsulfat, verdampfte den Äther und rektifizierte den Rückstand. Dieser ging fast vollständig innerhalb 217—219° über. Ausbeute: 21,8 g, entsprechend etwa 11 % der berechneten Menge.

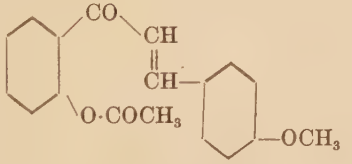
Nr. 13. 4-Methoxy-2'-oxy-chalkon[1]),



F. P. 93—94°.

Herstellung gemäß der unter Nr. 5 gegebenen Vorschrift. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Methylalkohol war die Verbindung rein. Aus 5 g o-Oxy-acetophenon und 5 g Anisaldehyd erhielt man 6,4 g Chalkon, entsprechend annähernd 70 % der berechneten Menge.

Nr. 14. 4-Methoxy-2'-acetoxy-chalkon[1]),

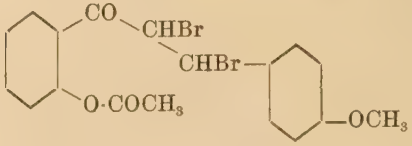


F. P. 84°.

Herstellung gemäß der unter Nr. 6 gegebenen Vorschrift. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Methylalkohol war die Verbindung genügend rein zur Weiterverarbeitung. Aus 2,5 g Chalkon (Nr. 13) erhielt man 2,3 g Acetat, entsprechend annähernd 80 % der berechneten Menge.

[1]) Zuerst erhalten von Herstein und v. Kostanecki, Ber. (1899) **32**, 318 u. 319.

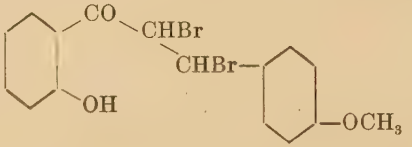
Nr. 15. 4-Methoxy-2'-acetoxy-chalkon-dibromid[1]),



F. P. 104—105°.

1/2 g Acetoxy-chalkon (Nr. 14) wurde mit 0,9 ccm Bromlösung[2]) nach der unter Nr. 7 gegebenen Vorschrift behandelt. Hierauf verdampfte man den Schwefelkohlenstoff. Das Reaktionsprodukt ist nach gründlichem Waschen mit Methylalkohol genügend rein zur Weiterverarbeitung. Ausbeute annähernd 80 % der berechneten Menge.

Nr. 16. 4-Methoxy-2'-oxy-chalkon-dibromid,



F. P. etwa[3]) 133° unter Zersetzung.

1 g Oxy-chalkon (Nr. 13) wurde mit 2,1 ccm Bromlösung[2]) nach der unter Nr. 8 gegebenen Vorschrift behandelt. Das sich hierbei abscheidende Dibromid ist in gekühltem Schwefelkohlenstoff so schwer löslich, daß sich eine Verarbeitung der Mutterlauge kaum lohnt. Man erhielt 1,1 g hellgelbe, derbe, glänzende Kriställchen, entsprechend etwa 68 % der berechneten Menge.

Die Verbindung löst sich wenig in Benzin und Äther, besser in Methylalkohol und Äthylalkohol, leicht in Benzol.

0.1935 g Sbst.: 0.1746 g AgBr (nach Baubigny und Chavanne).

$C_{16}H_{14}O_3Br_2$. Ber. Br. 38.6.
Gef. „ 38.4.

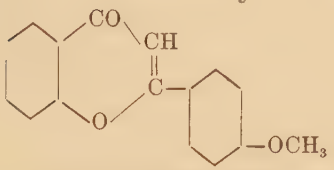
---

[1]) Zuerst erhalten von Herstein und v. Kostanecki, Ber. (1899) **32**, 319.

[2]) Vgl. Anmerk. 2 zu Nr. 7.

[3]) Vgl. Anmerk. 1 zu Nr. 7.

Nr. 17. 4′-Methoxy-flavon,



F. P. 157—158°.

Zur Herstellung dieser Verbindung verfuhr man nach der unter Nr. 9 gegebenen Vorschrift. Das Reaktionsprodukt war nach einmaligem Umkristallisieren aus Methylalkohol rein[1]). Aus 1 g 2′-Oxy-chalkon-dibromid (Nr. 16) erhielt man 0,5 g Flavon, das bei 157—158° schmolz und der Analyse unterworfen wurde. Das aus 2′-Acetoxy-chalkon-dibromid (Nr. 15) gewonnene Flavon schmolz bei $155^1/_2{}^0$ bis $156^1/_2{}^0$. Der Mischschmelzpunkt der beiden Produkte lag bei $156^1/_2$—$157^1/_2{}^0$.

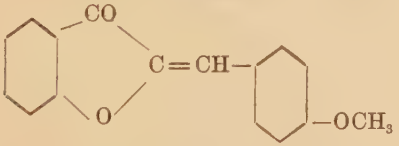
Die Verbindung ist im Aussehen und in ihrem Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure von dem unter Nr. 9 beschriebenen Flavon nicht zu unterscheiden. Sie löst sich wenig in Benzin und Äther, gut in Methylalkohol, Äthylalkohol und Benzol.

0.1648 g Sbst.: 0.4584 g CO_2, 0.0732 g H_2O.

$C_{16}H_{12}O_3$. Ber. C 76.2, H 4.8.

Gef. „ 75.9, „ 5.0.

Nr. 18. 4′-Methoxy-benzal-cumaranon[2]),



F. P. 133,5—134,5°.

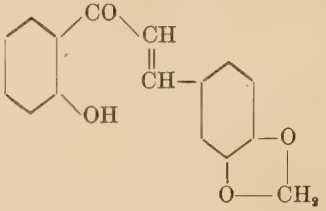
Herstellung entsprechend der unter Nr. 10 gegebenen Beschreibung. Das aus 2′-Acetoxy-chalkon-dibromid (Nr. 15) erhaltene Produkt schmolz bei 136—137°, das aus 2′-Oxy-chalkon-dibromid (Nr. 16) gewonnene bei $135^1/_2$—$136^1/_2{}^0$; Mischschmelzpunkt 135°.

[1]) Vgl. Anmerk. zu Nr. 9.

[2]) Zuerst erhalten von Herstein und v. Kostanecki, Ber. (1899) **32**, 319.

c) Komponenten des Chalkons: o-Oxy-acetophenon und Piperonal.

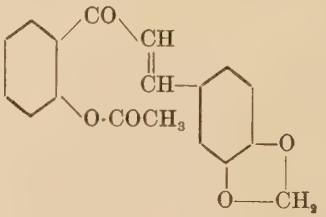
Nr. 19. 3,4-Methylendioxy-2′-oxy-chalkon[1]),



F. P. 137—138°.

Herstellung entsprechend der unter Nr. 5 gegebenen Beschreibung. Nach einmaligem Umkristallisieren aus einem Gemisch von 1 Teil Aceton und 10 Teilen Alkohol war die Verbindung rein. Aus 5,2 g o-Oxy-acetophenon und 5,9 g Piperonal erhielt man 6,4 g Chalkon, entsprechend 62 % der berechneten Menge.

Nr. 20. 3,4-Methylendioxy-2′-acetoxy-chalkon[1]),



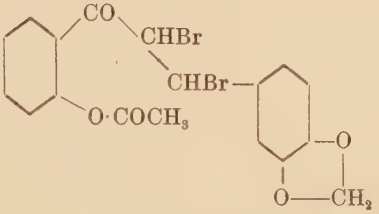
F. P. 95—96½°.

Herstellung entsprechend der unter Nr. 6 gegebenen Beschreibung. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Methylalkohol ist die Verbindung genügend rein zur Weiterverarbeitung. Aus 3 g Chalkon (Nr. 19) erhielt man 3 g der Acetylverbindung, entsprechend etwa 87 % der Theorie.

---

[1]) Zuerst erhalten von Feuerstein und v. Kostanecki, Ber. (1899) **32**, 315 u. 316.

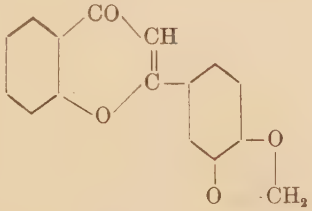
Nr. 21. 3,4-Methylendioxy-2′-acetoxy-chalkon-dibromid[1]),



F. P. 113—114°.

$2^3/_4$ g Acetoxy-chalkon (Nr. 20) wurden mit 4,7 ccm Bromlösung[2]) nach der unter Nr. 15 gegebenen Vorschrift behandelt. Das Reaktionsprodukt war nach einmaligem Umkristallisieren aus Petroläther genügend rein zur Weiterverarbeitung. Ausbeute 2,4 g Dibromid, entsprechend 58% der Theorie.

Nr. 22. 3′,4′-Methylendioxy-flavon,



F. P. 200—201°.

Zur Gewinnung dieser Verbindung arbeitete man nach der unter Nr. 9 gegebenen Beschreibung. Das Reaktionsprodukt war nach einmaligem Umkristallisieren aus Methylalkohol rein[3]). $1^1/_4$ g Dibromid (Nr. 21) lieferten $^1/_2$ g Flavon, entsprechend 70% der berechneten Menge.

Das 3′,4′-Methylendioxy-flavon wurde in äußerst feinen, sehr schwach gelben[3]) Nadeln erhalten. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit hellgelber Farbe ohne Fluoreszenz auf. Seine methylalkoholische Lösung dagegen zeigt eine lebhafte blaugrüne Fluoreszenz.

---

[1]) Vgl. Anmerk. auf S. 36.
[2]) Vgl. Anmerk. 2 zu Nr. 7.
[3]) Vgl. Anmerk. zu Nr. 9.

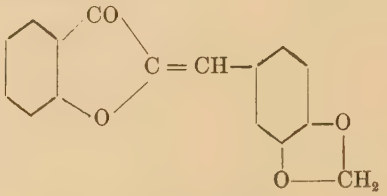
Die Verbindung löst sich in Benzin und Äther, besser in Methylalkohol und Äthylalkohol, leicht in Benzol.

0.1900 g Sbst.: 0.5022 g CO_2, 0.0648 g H_2O.

$C_{16}H_{10}O_4$. Ber. C 72.2, H 3.8.

Gef. „ 72.1, „ 3.8.

Nr. 23. 3′,4′-Methylendioxy-benzal-cumaranon[1]),



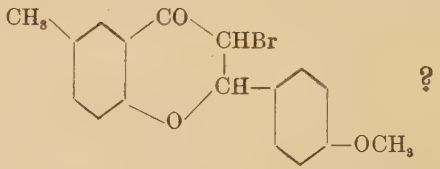
F. P. 192°.

Herstellung entsprechend der unter Nr. 10 gegebenen Beschreibung. Das Reaktionsprodukt wurde aus Methylalkohol umkristallisiert.

B) Versuche zur Isolierung der Zwischenprodukte beider Ringschluß-Reaktionen.

Zu diesen Versuchen diente das 4-Methoxy-2′-oxy-5′-methyl-chalkon-dibromid (Nr. 8), das von den bisher zu Ringschlüssen verwendeten Verbindungen am leichtesten zugänglich ist.

Nr. 24. 3-Brom-6-methyl-4′-methoxy-flavanon,



F. P. 142°[2]).

Wie im theoretischen Teil näher ausgeführt ist, unternahm man die Herstellung des Zwischenprodukts der Flavon-

[1]) Zuerst erhalten von Feuerstein und v. Kostanecki, Ber. (1899) **32**, 316.

[2]) Vergl. den nachstehenden Text.

bildung, um die Frage zu prüfen, ob diese Verbindung durch starke Alkalilauge in ein Benzal-cumaranon übergeführt werden könne.

Auf 4-Methoxy-2′-oxy-5′-methyl-chalkon-dibromid ließ man bei den unter Nr. 9 angegebenen Versuchsbedingungen 1 Mol einer achtprozentigen Natronlauge einwirken. Das Reaktionsprodukt wurde aus einer Mischung von 1 Teil Aceton und 10 Teilen Methylalkohol umkristallisiert. Der auf diese Weise erhaltene Körper bestand aus farblosen, derben Kriställchen, die jedoch nach kurzer Zeit schwach grünlich anliefen. Sie schmolzen bei 142° jedoch nicht ganz klar und erstarrten bei 145° anscheinend unter Zersetzung zu einer trüben Masse.

Da das von v. Auwers und Döll[1]) hergestellte 3-Brom-6-methyl-flavanon scharf schmolz, so schien die Gewinnung der soeben beschriebenen Verbindung auf anderem Wege erwünscht, um jeden Zweifel an ihrer Reinheit zu beseitigen. Dieser weiter unten beschriebene Versuch ist jedoch nicht gelungen.

Das Reaktionsprodukt wandelte sich in heißem Alkohol gelöst unter der Einwirkung achtprozentiger Natronlauge in das entsprechende Flavon um, was beweist, daß sich die Benzal-cumaranone nicht durch Sprengung und Verengerung des Flavanonringes bilden.

0.1616 g Sbst.: 0.0886 g AgBr (nach Carius).

$C_{17}H_{15}O_3Br$. Ber. Br 23.0.

Gef. „ 23.3.

Aus den soeben besprochenen Gründen suchte man das 3-Brom-6-methyl-4′-methoxy-flavanon durch Bromierung des 6-Methyl-4′-methoxy-flavanons (Nr. 4) zu erhalten. Zu 0,8 g des in Schwefelkohlenstoff gelösten Flavanons gab man 1,6 ccm Bromlösung[2]). Aus dem sich hierbei abscheidenden nicht einheitlichen Reaktionsprodukt konnte durch fraktionierte Kristallisation nur 6-Methyl-4′-methoxy-flavon[3])

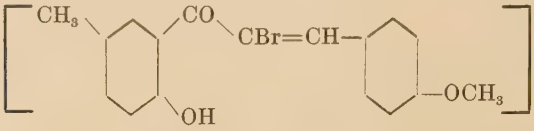
[1]) Vgl. Ann. (1920) **421**, 94 u. 105.

[2]) Vgl. Anmerk. 2 zu Nr. 7.

[3]) Vgl. Anmerk. zu Nr. 9.

gewonnen werden, das vermutlich aus dem primär entstandenen Bromflavanon durch spontane Bromwasserstoffabspaltung gebildet war.

Nr. 25. Versuch zur Isolierung des 4-Methoxy-2'-oxy-5'-methyl-α-brom-chalkons.



Zur Isolierung des bei der Cumaranonbildung auftretenden Zwischenprodukts ließ man auf 4-Methoxy-2'-oxy-5'-methyl-chalkon-dibromid (Nr. 8) bei den unter Nr. 10 angegebenen Versuchsbedingungen 1 Mol einer achtprozentigen Natronlauge einwirken. Das Reaktionsprodukt schied sich nach einigen Tagen in Form großer, schön ausgebildeter, gelber Kristalle ab. Bei Wiederholungen des Versuchs wechselte jedoch die Menge und Einheitlichkeit[1]) der Abscheidung, ohne daß hierfür ein Grund angegeben werden könnte. Auch gelang es nicht, den entstandenen Körper durch Umkristallisieren zu reinigen. Die aus verschiedenen Versuchen stammenden Produkte gaben nicht übereinstimmende Schmelzpunkte[2]) und Analysenzahlen; zudem zeigten letztere bei beiden nachstehend aufgeführten Bestimmungen erhebliche Abweichungen von dem berechneten Wert.

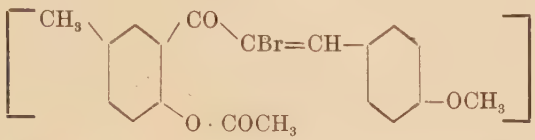
I. 0.1457 g Sbst.: 0.0708 g AgBr (nach Carius).
II. 0.1839 „ „ 0.0930 „ „ „ „

$C_{17}H_{15}O_3Br$. Ber. Br 23.0.
Gef. I „ 20.7.
II „ 21.5.

[1]) Als Beimengung traten wiederholt farblose Nädelchen auf, die sehr wahrscheinlich im wesentlichen aus dem zugehörigen Bromflavanon (Nr. 24) bestanden; denn Natronlauge schied aus der alkoholischen Lösung dieses Nebenprodukts das unter Nr. 9 beschriebene Flavon ab.

[2]) Diese lagen etwa bei 107°.

Nr. 26. Versuche zur Herstellung des 4-Methoxy-2′-acetoxy-5′-methyl-α-brom-chalkons[1]),



I. Den Beweis für die Konstitution des Zwischenprodukts der Cumaranonbildung suchte man durch Acetylierung der Hydroxylgruppe zu erbringen. Man erhitzte daher dieses (Nr. 25) mit Essigsäureanhydrid und einer Spur Schwefelsäure[2]) eine Stunde lang auf dem Wasserbade. Nach dem Erkalten schieden sich wenige Kristalle ab, die nach dem Umlösen aus Methylalkohol farblos waren und bei 138° schmolzen. Zu weiteren Versuchen reichte die geringe Menge des erhaltenen Reaktionsproduktes nicht aus.

II. Man versuchte daher die Acetylverbindung auf anderem Wege zu erhalten. Man kochte 4-Methoxy-2′-acetoxy-5′-methyl-chalkon-dibromid (Nr. 7) in alkoholischer Lösung zwei Stunden lang mit 1 Mol Natriumacetat, um durch seitliche Abspaltung eines Moleküls Bromwasserstoff zu dem gewünschten Ergebnis zu gelangen. Nach dem Abtreiben des Alkohols blieb ein gelbbraunes Öl zurück, das in keiner Weise zum Kristallisieren zu bringen war[3]).

Die beschriebenen Versuche haben die Wahrscheinlichkeit erhöht, daß ein α-Brom-2′-oxy-chalkon das Zwischenprodukt der Cumaranonbildung darstellt, einen Beweis hierfür haben sie jedoch nicht zu erbringen vermocht.

---

[1]) Den ersten Vertreter dieser Körperklasse erhielten v. Kostanecki und Tambor, Ber. (1899) **32**, 2267 u. 2268.

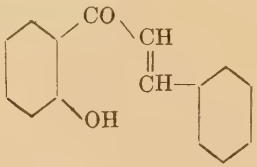
[2]) Dieses Acetylierungsverfahren geht zurück auf Franchimont: Compt. rend. (1879) **89**, 711; s. auch Ann. (1913) **402**, 111.

[3]) Das Vorhandensein des gesuchten α-Brom-2′-acetoxy-chalkons in dem Reaktionsprodukt ließ sich daraus schließen, daß letzteres beim Schütteln mit Alkohol und Natronlauge das entsprechende Benzal-cumaranon lieferte; denn unverändertes Ausgangsmaterial wie auch β-Brom-2′-acetoxy-chalkon hätten sich hierbei in das zugehörige Flavon umwandeln müssen.

C) Solche Fälle, in denen bei der Ringschließung nur Flavone erhalten wurden.

a) Komponenten des Chalkons: o-Oxy-acetophenon und Benzaldehyd.

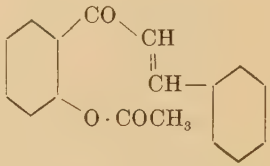
Nr. 27. 2'-Oxy-chalkon[1]),



F. P. 88—89°.

Herstellung entsprechend der unter Nr. 5 gegebenen Vorschrift. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Methylalkohol war die Verbindung rein. Aus 5 g o-Oxy-acetophenon und 3,9 g Benzaldehyd erhielt man 5,1 g Chalkon, entsprechend etwa 62 % der berechneten Menge.

Nr. 28. 2'-Acetoxy-chalkon[2]),



F. P. 51—52°.

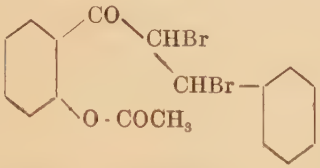
Zur Herstellung dieser Verbindung verfährt man nach der unter Nr. 6 gegebenen Vorschrift. Das ölige Reaktionsprodukt wurde erst nach sechsstündigem Stehen fest. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Methylalkohol war die Verbindung rein. Aus 4,3 g Chalkon erhielt man 2,5 g Acetat, entsprechend 50 % der berechneten Menge.

---

[1]) Zuerst erhalten von Feuerstein und v. Kostanecki, Ber. (1898) **31**, 715.

[2]) Zuerst erhalten von Feuerstein und v. Kostanecki, Ber. (1898) **31**, 1758.

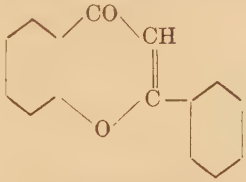
Nr. 29. 2′-Acetoxy-chalkon-dibromid[1]),



F. P. 105—107°.

2,2 g 2′-Acetoxy-chalkon (Nr. 28) wurden in etwa 30 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst und 4,4 ccm Bromlösung[2]) hinzugegeben. Nach zwölfstündigem Stehen hatte sich 1,8 g schön kristallisiertes Dibromid aus der Lösung abgeschieden. Die aus der Mutterlauge gewonnene Menge Dibromid betrug nach einmaligem Umkristallisieren aus Petroläther 0,9 g. Gesamtausbeute: 2,7 g, entsprechend 75 % der berechneten Menge.

Nr. 30. Flavon[1]) (Versuch zur Herstellung des Benzalcumaranons aus einem Chalkonderivat),



F. P. 97°.

Feuerstein und v. Kostanecki haben beim Versetzen einer alkoholischen Auflösung des 2′-Acetoxy-chalkondibromids (Nr. 29) mit Alkalilauge das einfachste Flavon erhalten. Man versuchte nun die Bildung von Benzalcumaranon bei dieser Reaktion durch Temperatursteigerung zu erzielen. Man versetzte daher die siedend heiße Auflösung von 1 g des genannten Dibromids in 15 ccm Alkohol mit 6 ccm achtprozentiger Natronlauge. Das aus der einen Hälfte des Reaktionsgemischs mit Wasser ausgefällte Ringschlußprodukt erwies sich jedoch als Flavon. Aus der anderen Hälfte der Flüssigkeit, die sich selbst überlassen

[1]) Zuerst erhalten von Feuerstein und v. Kostanecki, Ber. (1898) **31**, 1758—1760.

[2]) Vgl. Anmerk. 2 zu Nr. 7.

blieb, schieden sich im Lauf einiger Tage wenige Kristalle ab; auch diese bestanden nicht aus Benzalcumaranon; sie sind unter Nr. 31 näher beschrieben.

Nr. 31. Zweiter Versuch zur Herstellung des Benzal-cumaranons aus einem Chalkonderivat.

Nach den geschilderten vergeblichen Bemühungen, das Benzal-cumaranon zu erhalten, suchte man auf dem unter Nr. 26, II beschriebenen Wege zu diesem Ziel zu gelangen; denn man konnte annehmen, daß sich nach der dort gegebenen Beschreibung α-Brom-2′-acetoxy-chalkon und aus diesem Benzal-cumaranon (vgl. Anmerk. zu Nr. 26, II) werde herstellen lassen. Die Reaktion verlief jedoch nicht in der erwarteten Weise; vielmehr war das hierbei erhaltene Produkt bromhaltig. Es erwies sich als identisch mit der aus 2′-Acetoxy-chalkon-dibromid neben Flavon entstandenen Verbindung (vgl. Nr. 30). Beide Produkte schmolzen für sich und gemischt bei 62—63°. Sie bestanden aus farblosen, platten, perlmuttglänzenden Kristallen, die in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln außerordentlich leicht löslich waren und auffallenderweise beim Verreiben mit Natronlauge anscheinend ganz unverändert blieben. Von einer näheren Untersuchung der Substanz wurde abgesehen.

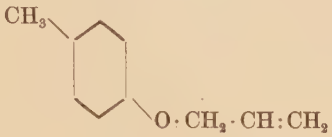
b) Komponenten des Chalkons: o-Aceto-p-kresol und Benzaldehyd.

Nr. 32. Versuch zur Herstellung des 5-Methyl-benzal-cumaranons aus einem Chalkonderivat.

Die nachstehend beschriebene Ringbildung beim 2′-Oxy-5′-methyl-chalkon-dibromid stellt einen Parallelversuch zu dem unter Nr. 30 geschilderten dar. Das erforderliche Material hat mir Herr Dr. Döll in dankenswerter Weise überlassen. Das Ergebnis des Versuchs war die Bildung eines Flavons, das durch die starke Fluoreszenz seiner Lösung in konzentrierter Schwefelsäure nachgewiesen wurde. Wegen der geringen Menge des vorhandenen Dibromids und der großen Empfindlichkeit der Schwefelsäurereaktion auf Benzal-cumaranone begnügte man sich mit der qualitativen Nachprüfung des Reaktionsverlaufs.

III. Ringschließung beim o-Allyl-p-kresol-dibromid.

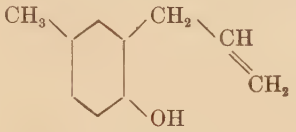
Nr. 33. p-Kresol-allyl-äther,



K. P. 211—213°.

Herstellung nach der von Claisen und Eisleb gegebenen Vorschrift [1]).

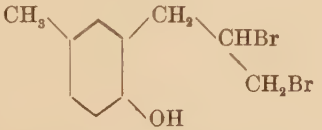
Nr. 34. o-Allyl-p-kresol,



K. P. 236—238°.

Herstellung nach der von Claisen und Eisleb gegebenen Vorschrift [2]).

Nr. 35. o-Allyl-p-kresol-dibromid,



F. P. 78.5—79.5°.

Man löste 20 g o-Allyl-p-kresol (Nr. 34) in etwa 500 ccm Schwefelkohlenstoff und fügte hierzu aus einer Bürette 72 ccm Bromlösung [3]). Um die Addition des Broms gegenüber der gleichzeitig verlaufenden Substitution möglichst zu begünstigen, kühlte man stark und sorgte für reichlichen Lichtzutritt. Nach Beendigung der Reaktion verdampfte man den Schwefelkohlenstoff im Vakuum, ver-

[1]) Ann. (1913) **401**, 29.
[2]) Ann. (1913) **401**, 44.
[3]) Vgl. Anmerk. 2 zu Nr. 7.

rieb den Rückstand mit wenig Petroläther und saugte scharf ab. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Petroläther war das noch etwas rosa gefärbte Dibromid genügend rein zur Weiterverarbeitung. Ausbeute 10 g, entsprechend 25 % der Theorie.

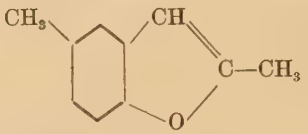
Das reine Dibromid stellt schneeweiße Nädelchen dar, die sich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln außer Petroläther spielend leicht lösen.

0.1738 g Sbst.: 0.2133 g AgBr (nach Carius).

$C_{10}H_{12}OBr_2$. Ber. Br. 51.9.

Gef. „ 52.2.

Nr. 36. 2,5-Dimethyl-cumaron[1]),



K. P. 220—221° [1]).

Man kochte o-Allyl-p-kresol-dibromid (Nr. 35) zehn Stunden lang mit alkoholischem Natron, destillierte die Hauptmenge Alkohol ab, verdünnte mit Wasser und ätherte aus. Nach dem Trocknen des ätherischen Auszugs über Chlorcalcium wurde der Äther verdampft und der Rückstand fraktioniert; er ging zum allergrößten Teil zwischen 220° und 224° über. Die innerhalb dieser Temperaturgrenzen übergegangene Fraktion wurde nochmals rektifiziert. Hierbei siedete die Hauptmenge zwischen 220° und 221°; sie war vollständig bromfrei. Daß in dem entstandenen Ringschlußprodukt das 2,5-Dimethyl-cumaron vorlag, bewies man durch Vergleich mit einem von Claisen auf anderem Wege erhaltenen Präparat dieser Verbindung. Beide Substanzen zeigten übereinstimmende Siedepunkte und optische Konstanten; letztere lasse ich nachstehend folgen:

---

[1]) Zuerst erhalten von Stoermer und Kissel und als 1,4-Dimethyl-cumaron beschrieben. Die Genannten geben einen etwas niedrigeren Siedepunkt an (211—213°). Ann. (1900), **312**, 286.

Eigenes Präparat.

$d_4^{11.7} = 1.0409$ — $d_4^{20} = 1.033$ — $n_\alpha = 1.55298$, $n_D = 1.55875$, $n_\beta = 1.57527$, $n_\gamma = 1.59005$ bei 11.7^0 — $n_D^{20} = 1.5550$.

	Mα	M_D	Mβ — Mα	Mγ — Mα
Ber. für $C_{10}H_{10}O^<_{F_4}$	43.44	43.75	1.04	1.67
Gef.	44.91	45.30	1.48	2.45
EM	+1.47	+1.55	+0.44	+0.78
EΣ	**+1.01**	**+1.06**	**+42%**	**+47%**

Präparat von Claisen.

$d_4^{15.5} = 1.0346$ — $d_4^{20} = 1.031$ — $n_\alpha = 1.54964$, $n_D = 1.55537$, $n_\beta = 1.57176$, $n_\gamma = 1.58632$ bei 15.5^0 — $n_D^{20} = 1.5534$.

	Mα	M_D	Mβ — Mα	Mγ — Mα
Ber. für $C_{10}H_{10}O^<_{F_4}$	43.44	43.75	1.04	1.67
Gef.	44.96	45.34	1.48	2.45
EM	+1.52	+1.59	+0.44	+0.78
EΣ	**+1.04**	**+1.09**	**+42%**	**+47%**

Lebenslauf.

Ich, Ludwig, Eduard, Heinrich Anschütz, preußischer Staatsangehörigkeit und evangelischen Bekenntnisses, wurde geboren am 4. August 1889 zu Bonn a. Rh. Meine Eltern sind der Geh. Reg.-Rat Dr. Richard Anschütz, o. ö. Professor der Chemie und Direktor des Chemischen Instituts der Universität Bonn, und seine Gattin Anna, geb. Pflüger.

Meine Schulbildung erhielt ich am Städtischen Gymnasium zu Bonn, das ich Ostern 1908 mit dem Zeugnis der Reife verließ.

Hierauf widmete ich mich dem Studium der Chemie, zunächst an der Universität Bonn, seit Winter-Semester 1910/11 an der Universität München. Am Ende des Winter-Semesters 1912/13 bestand ich in München das Verbandsexamen in anorganischer und organischer Chemie und die Ergänzungsprüfung in Mineralogie (Nr. des Verbandszeugnisses: 8789). Im Sommer-Semester 1913 war ich als Unterrichtsassistent am Chemischen Institut der Universität Bonn tätig. Sodann bezog ich die Universität Marburg, wo ich bis zum Abschluß meiner Studien verblieb. Im Chemischen Institut dieser Hochschule wurde die meiner Dissertation zugrunde liegende Experimentaluntersuchung im Jahre 1919 durchgeführt. Seit dem 1. April 1920 bin ich als Vorlesungsassistent am Chemischen Institut der Universität Bonn angestellt. Das examen rigorosum bestand ich am 5. Mai 1920.

Meine Studien wurden mehrfach unterbrochen:

Vom 1. Oktober 1908 bis zum 30. September 1909 genügte ich meiner Dienstpflicht als Einjährig-Freiwilliger im Großherzoglichen Artilleriekorps, 1. Großherzoglich

Hessischen Feldartillerie-Regiment Nr. 25 zu Darmstadt. Bei demselben Regiment leistete ich im Sommer-Semester 1910 und im Sommer-Semester 1912 je eine achtwöchige Übung ab. Während des Krieges 1914—1918 war ich von Anfang September 1914 bis zum Waffenstillstand an der Westfront tätig, zunächst als Beobachtungsoffizier einer schweren Batterie, später als Ordonnanzoffizier und zuletzt als Adjutant eines Fußartillerie-Regimentsstabes. An Auszeichnungen erhielt ich während dieser Zeit das Eiserne Kreuz 2. und 1. Klasse und die Großherzoglich Hessische Tapferkeits-Medaille. Mitte Dezember 1918 wurde ich aus dem Militärdienst entlassen.

Meine akademischen Lehrer waren

in Bonn:

R. Anschütz, Gewecke, Kayser, Kowalewski, Meerwein, Eduard Pflüger†, Rimbach,

in München:

v. Baeyer†, Dieckmann, Dimroth, Gossner, Graetz, v. Groth, Kurt H. Meyer, Piloty†, Prandtl, Pringsheim, Pummerer, Schlenk, Vanino, Wieland,

in Marburg:

v. Auwers, Flade†, Fries, Neumann, Richarz†, F. A. Schulze, Weigel.

Allen diesen meinen Lehrern bin ich zu großem Dank verpflichtet.

Insbesondere aber sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Geheimen Regierungsrat Prof. Dr. Karl v. Auwers, unter dessen Leitung die vorliegende Arbeit entstand, für seine gütige Unterstützung und das mir in reichstem Maße erwiesene Wohlwollen meinen ehrerbietigen und herzlichen Dank zu sagen.